

СУХАНОВ ПАВЕЛ ПАВЛОВИЧ

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ  
В РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ  
ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

(ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЯМР)

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени  
доктора химических наук

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете

Научные консультанты:

доктор технических наук,  
профессор Косточко Анатолий Владимирович

доктор химических наук,  
профессор Минкин Владимир Самуилович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,  
профессор Межиковский Семен Маркович

доктор физико-математических наук,  
профессор Анисимов Александр Васильевич

доктор химических наук,  
профессор Мягченков Виталий Алексеевич

Ведущая организация:

Институт проблем химической физики  
Российской Академии Наук, г.Черноголовка

Защита диссертации состоится « 2 » апреля 2003 г. в 10 час. на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Учёного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ по адресу: Казань, ул. К.Маркса, д.72

Автореферат разослан

« 26 » февраля 2003 г.

Учёный секретарь  
диссертационного Совета,  
кандидат технических наук, доцент



Н.А.Охотина

## ВВЕДЕНИЕ

Огромное разнообразие потенциально возможных многокомпонентных полимерных систем (МГТС) и логика развития их химии и технологии привели к осознанию необходимости проведения исследований, позволяющих создавать и развивать теоретические основы проектирования МГТС, в том числе мономер- и олигомерсодержащих. Превращение исходной реакционноспособной композиции в полимерный материал (или структурообразование) обусловлено взаимодействием процессов разнообразной природы. При этом особого внимания заслуживает поведение макромолекулярного ансамбля (ММА) в области макроскопического гелеобразования, когда завершается формирование связанной структуры макромолекул на всех возможных для полимерной системы масштабах и стабилизируются значения физико-механических характеристик полимеров. Именно этот (заключительный) период структурообразования можно охарактеризовать как этап структурирования. Поэтому моделирование, исследование и анализ закономерностей различной природы и/или масштабов, характерных для процессов структурирования многокомпонентных композиций, является актуальным направлением и необходимой предпосылкой решения более общей проблемы взаимосвязи механизмов структурообразования со строением и свойствами полимерных материалов.

Реакционноспособные олигомеры (PCO) представляют собой не только исходное сырье для получения высокомолекулярных продуктов, но и удобный объект для моделирования глубоких стадий процессов структурообразования. При этом процессы отверждения олигомеров совмещают в себе особенности, характерные для формирования полимерной структуры путем ее синтеза из мономеров или из других полимеров с помощью полимераналогичных превращений и межцепных реакций. Это обусловило выбор объектов, методов исследования и круг решаемых в работе задач. И если проблемы совмещения и отверждения полимер-олигомерных композиций изучены достаточно подробно, то закономерности структурно-динамического поведения смесей гетероцепных PCO пока не нашли своего специфического места в общей картине процессов структурирования. Это относится и к материалам на основе полисульфидных олигомеров (PCO). До настоящего времени не удалось создать композиции, полностью удовлетворяющие эксплуатационным требованиям без ущерба для уровня и долговременной стабильности физико-механических характеристик вулканизатов. Одной из причин сложившегося положения является недостаточное внимание к исследованиям механизмов структурирования серосодержащих олигомерных смесей, в особенности, в присутствии катализаторов или отвердителей аминной природы.

Не меньший интерес для полимерной науки и технологии представляют высокомолекулярные продукты, используемые в качестве малых добавок полифункционального назначения. Среди них следует выделить полимерные комплексы акриловых кислот и  $\epsilon$ -капролактама, варьированием условий синтеза и состава которых можно добиться существенных изменений в адгезионных и физико-механических характеристиках полимеров, в особенности карбоцепной

природы. Изучение строения и механизма формирования высокомолекулярных модификаторов этого класса тем более интересно, что, в отличие от рассматриваемых олигомерных композиций, структурирование акриловых систем происходит на фоне роста полимерных цепей по радикальному механизму.

Для вулканизации (отверждения) и, соответственно, процесса структурирования реакционноспособных олигомеров в блоке характерна тесная взаимосвязь явлений химического, физического и топологического характера. Она обусловлена двойственностью природы формирующихся макромолекул в среде себе подобных, когда каждый элемент макромолекулярного ансамбля выполняет функции и среды, и реагента одновременно, то есть свойства реакционной среды активно влияют на механизмы протекающих в ней химических реакций и физических процессов. Это особенно актуально для области золь-гель-перехода, где неоднородность ММА максимальна. И как будет показано ниже, в случае использования гетероцепных олигомеров в составе высоконаполненных и(или) смесевых композиций влияние макромолекулярной среды на процесс формирования полимера может оказаться решающим. Отсюда цель работы - анализ влияния формирующейся макромолекулярной среды на механизмы структурирования гетероцепных олигомерных композиций.

*Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:*

- исследованы модельные реакции отверждения гомо- и смесевых олигомерных систем;
- проведен анализ кинетики структурирования и строения отвержденных гетероцепных (блок)(со)полимерных композиций;
- выявлены параметры, позволяющие описывать изменения в структурно-динамическом состоянии модельного макромолекулярного ансамбля по мере его структурирования;
- установлена взаимосвязь явлений или факторов различной природы, определяющих механизмы структурирования гетероцепных сополимерных композиций.

Отсюда работа условно делится на три неравные части: первая посвящена химическим и физико-химическим аспектам процессов структурирования в мономер- и олигомерсодержащих композициях гетероцепной природы (главы I - III). Во второй части работы анализируются физические (структурно-динамические) и топологические особенности строения и поведения модельного сеткообразующего макромолекулярного ансамбля (глава IV). В пятой главе показаны возможности метода ЯМР как инструмента теоретического анализа и практического контроля процессов структурообразования. Последняя (VI) глава посвящена описанию экспериментальных методик, реактивов и соединений. В диссертации отсутствует единый литературный обзор. Необходимые сведения даются в форме тематических введений.

**Ядерный магнитный резонанс не случайно оказался основным инструментом, использованным для решения поставленных задач.** Это обусловлено сочетанием ряда существенных факторов: информация, получаемая радиоспектроскопическими методами, позволяет изучать не только строение исходных соединений, но и оценивать кинетические и структурно-динамические особенности их эволюции вплоть до глубоких степеней превращения; при этом молекулярная подвижность является естественным индикатором процессов, протекающих по мере структурирования блочных композиций. Разновидности метода - ЯМР высокого разрешения, широких линий и ЯМР - релаксометрия - по природе отслеживаемых параметров и методическому обеспечению в первом приближении могут считаться независимыми методами, то есть способны не только дополнять, но и контролировать друг друга при совместном применении. Поэтому сочетание различных методик ЯМР во многих случаях позволяет получать достоверную и достаточную по объёму информацию о закономерностях как химической, так и физической природы. В то же время *данные ЯМР по возможности дополнялись информацией, полученной методами ЭПР, ИКС, ГПХ, ДТА, вискози- и кондуктометрии, а также химического и физико-механического анализа.*

**Работа имеет ряд методических особенностей.** Моделирование процессов, протекающих на глубоких степенях превращения, предполагает возможность проведения исследований во всем доступном диапазоне агрегатных состояний системы и(или) ее вязкости с дальнейшей аппроксимацией полученных закономерностей на экспериментально недоступные диапазоны условий. В этой связи исследования (меж)молекулярных взаимодействий различной природы осуществлялись следующим образом: при анализе механизмов химических процессов - путем записи спектров ЯМР высокого разрешения высоковязких растворов *in vivo* с дальнейшим распространением полученных результатов и выводов на процессы, протекающие в блочной композиции; при исследовании кинетики химических превращений, а также физических и структурно-топологических аспектов структурирования методами ЯМР - релаксометрии и ЯМР широких линий в качестве основных количественных критериев структурирования использовались параметры, доступные для измерения независимо от состояния ММА. Предполагается, что изменения этих параметров коррелируют с понижением температуры или энтропии всего макромолекулярного ансамбля или его отдельных частей независимо от конкретной причины (природы явлений), вызывающих эти изменения (золь-гель-анализ методами ЯМР).

Некоторые из полученных результатов являются продолжением исследований, вошедших в докторскую диссертацию В.С. Минкина, защищенную в октябре 1988 г. Часть данных, представленных в работе, ранее была включена в кандидатскую диссертацию Х.С. Абзальдинова, защищенную в мае 2001 г. при участии автора как научного консультанта.

Опубликованные по теме диссертации работы написаны в соавторстве с членом-корреспондентом АН СССР П.А. Кирпичниковым, с профессорами КГТУ: В.С.

Минкиным, А.В. Косточко, Л.А. Аверко-Антонович, А.Г. Лиакумовичем, В.П. Архиреевым, В.И. Кимельблатом, В.П. Дорожкиным, А.Е. Заикиным, Е.С. Нефедьевым; доцентами КГТУ: А.Н. Садовой, Ю.Н. Хакимуллиным, А.Д. Елчуевой, Л.В. Верижниковым.

Научная новизна работы заключается:

- в обнаружении ранее неизвестных маршрутов и обобщении вклада межцепных взаимодействий в процессы структурирования многокомпонентных полимерных систем, обусловленных изменением реакционной способности и структурно-динамических характеристик формирующихся гетероцепных макромолекул;
- в описании взаимосвязи явлений химической, физической и топологической природы, наблюдаемых в процессах структурирования гетероцепных композиций;
- в разработке новых подходов к анализу процессов структурирования в мономер- и олигомерсодержащих композициях методами ЯМР.

Практическая ценность работы состоит в прикладном значении полученных результатов для теории и практики создания многокомпонентных полимерных систем и существующих теорий гелеобразования, а также в разработке, обобщении и внедрении методик анализа процессов структурирования в мономер- и олигомерсодержащих композициях методами ЯМР (золь-гель-анализ, включая определение времени завершения физико-химических процессов в блоке, мониторинг процессов формирования и строения сеткообразующего макромолекулярного ансамбля).

Экономический эффект от использования метода ЯМР при разработке олигомерных композиций и применения соответствующих экспресс-методик для оценки технологических и эксплуатационных параметров готовой продукции **составил свыше 1 млн. рублей (в ценах 1991 г.)**.

Личное участие автора в диссертационной работе заключается в определении цели работы и соответствующих ей задач, в выборе путей и методов их решения, а также в определяющем вкладе проведенных им (лично или при непосредственном участии) исследований методами ЯМР. Автору принадлежит решающая роль в обобщении и интерпретации представленных результатов, выборе методик научного исследования, схем и моделей рассматриваемых явлений и процессов.

На защиту выносятся:

- результаты исследований процессов получения полиакриловой кислоты в присутствии гетероатомных мономерных и полимерных добавок, отверждения олигоэпоксида диановой природы моноэтаноламиноом, окисления полисульфидных олигомеров диоксидами металлов, эволюции смесей ПСО с олигоэпоксидом или (олигоуретан)диизоцианатами как в отсутствие катализаторов, так и в присутствии аминоксодержащих соединений;
- обобщенная схема необратимого межцепного обмена, характерного для процессов структурирования гетероцепных композиций;

- анализ взаимосвязи химических, топологических и структурно-динамических закономерностей процессов структурирования в сеткообразующих гетероцепных композициях;
- примеры использования ЯМР для экспресс-анализа молекулярного строения олигомерсодержащих композиций и в качестве метода неразрушающего контроля всех стадий их получения, а также прогнозирования эксплуатационных характеристик готовой полимерной продукции на той же основе.

**В совокупности в диссертации развиваются два взаимосвязанных научных направления:** создание теоретических основ проектирования многокомпонентных полимерных систем и разработка научно-методических аспектов анализа и контроля процессов структурообразования методом ЯМР.

Диссертационная работа частично (до 1992 г.) проводилась в соответствии с координационными планами важнейших научно - исследовательских работ Академии Наук СССР по проблеме 2.9.4.5 и Миннефтехимпрома по проблеме «Каучуки специального назначения», а в дальнейшем - по личной инициативе автора на кафедрах физики, технологии синтетического каучука, технологии пластических масс, а также химической технологии высокомолекулярных соединений Казанского государственного технологического университета.

**Объём работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, библиографического списка и приложения, размещённых на 312 страницах, включая 30 схем, 66 рисунков, 28 таблиц и 385 ссылок на цитируемую литературу.

**Основные результаты исследований изложены в 2 обзорах, 33 статьях, 13 выпусках ТатЦНТИ и 38 тезисах докладов, а также защищены двумя авторскими свидетельствами.**

**Материалы диссертации прошли апробацию на :**

(используются обозначения: **ВПК** - Всесоюзная (Всероссийская) научная конференция, **(В)НТК** - (всероссийская) научно-техническая конференция)

III Междунар. конф. по ЯМР-микроскопии (Вюрцбург, Германия, 1995), Междунар. конф. по каучуку и резине (Москва, 1994г.); XXVII Междунар. Амперовском конгрессе (Казань, 1994г.); III Междунар. симпоз. по анализу и характеристикам пол. (ЧССР, Брно, 1990г.); II, III и IV ВНК, VI, VII, VIII Междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров (Алма-Ата, 1979г., Одесса, 1986г., Нальчик, 1990г., Казань, 1997г., Пермь, 2000г., Черноголовка, 2002г.); I, II, III НТК по пластиф. пол. (Казань, 1980г., 1984г., Владимир, 1988г.); V Всесоюз. совещании по химии и физико-химии полиуретанов (Киев, 1979г.); VII научн. семинаре по термич. анализу (Казань, 1981г.); НТК «Исслед., переработка и примен. полим. матер» (Ижевск, 1982г.); II ВНК молодых учёных по физ. химии (Москва, 1983г.); XVI и XVIII ВНК по химии и технол. орган. соед. серы (Рига, 1984г., Казань, 1992г.); ВНК по магн. резонансу в конденс. средах (Казань, 1984г.); ВНК «Новые формы, виды,

модиф. серы и серной прод.» (Львов, 1987); ВНК «Применение магн. резонанса в н/х» (Казань, 1988г.); VII Всесоюзн. совещании «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли» (Черноголовка, 1988г.); ВНК «Радикальная полимеризация» (Горький, 1989г.); ВНК «Соврем. аспекты вулкан. резин. смесей» (Москва, 1989г.); НТК «Актуальные проблемы модиф. пол. матер.» (Волгоград, 1989г.); II ВНК «Смеси пол.» (Казань, 1990г.); НТК «Качество и ресурсосберег. технол. в резин, пром.» (Ярославль, 1991г.); I ВНК по теорет. орган. химии (Волгоград, 1991г.); Междунар. конф. по полиуретанам (Лас-Вегас, США, 1996г., Даллас, США, 1998г.), VIII и IX ВНК «Структура и динамика молек. систем» (Йошкар-Ола (Яльчик), 2001г., 2002г.), ВНТК «Современные проблемы технической химии» (Казань, 2002г.).

**Автор выражает свою искреннюю признательность всем коллегам, принимавшим участие в работе или в ее обсуждении, за конструктивное отношение к представленной диссертации и ее автору.**

## **ЧАСТЬ I. НЕОБРАТИМЫЕ МЕЖЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ**

Исследования гетероцепных (блок)сополимерных систем показывают, что происходящие по мере их структурирования преобразования реакционной среды постепенно приводят к необратимым последствиям для механизмов межцепных процессов. Отмеченная закономерность справедлива для реакционноспособных гетероцепных композиций различного состава и доминирующих механизмов структурообразования.

### **1. Структурирование многокомпонентных композиций на основе акриловых кислот**

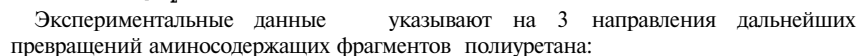
Формирование структуры высокомолекулярных комплексообразующих соединений предполагает участие в этом процессе широкого спектра химических и физико-химических взаимодействий. При этом взаимосвязь процессов различной природы может быть довольно глубокой. Например, предварительные структурные исследования полимерных комплексов (ПК) акриловых кислот (АК) и  $\epsilon$ -капролактама (КЛ) показали, что здесь в ходе радикального синтеза полиакриловой кислоты (ПАК) возможно инициирование химических превращений ионной природы. Однако до настоящего времени не проводилось детальных кинетических исследований процесса формирования ПАК в присутствии низкомолекулярного амидного комплексообразователя, которые могли бы подтвердить результаты структурных исследований. Но ввиду высокой скорости и экзотермичности процесса полимеризации полиакриловой кислоты в блоке для проведения подобных исследований потребовалось ввести в композицию АК+КЛ ингибитор радикальных процессов - ионол (4-метил-2,6-дитретбутилфенол). Полученные в среде дейтерированного диметилсульфоксида спектры ПМР позволили проследить за



изменением соотношения компонентов растворимой части реакционной смеси (золь-фракции). Из значений интегральных интенсивностей сигналов в различные моменты времени получены данные об изменении состава золь-фракции по ходу реакции, а по изменению состава золь-фракции со временем было рассчитано изменение состава гель-фракции в реакционной смеси. Из полученных результатов следует, что на определенной стадии процесса синтеза ПАК происходит интенсивный переход КЛ в гель-фракцию при практически полной инертности ионола. Это подтверждает полученные ранее данные ЯМР и ГПХ о том, что формирование ПК обусловлено взаимодействиями компонентов не только по радикальному механизму. Кислая среда и перегрев структурирующихся композиций в процессе полимеризации АК ( $t > 150^\circ$ ) способствуют прививке КЛ к полиакриловой цепи по карбоксильным группам ПАК, что также инициирует формирование разветвленных сополимерных фрагментов и приводит к появлению структур, содержащих третичные атомы азота. Образовавшиеся при взаимодействии  $\text{NR}_3$  и  $\text{R}'\text{-C(O)OH}$  реакционноспособные центры типа  $(\text{NR}_3 + \text{R}'\text{-C(O)OH} \rightarrow \text{R}_3\text{N}^{(+)}\text{-OH} + \text{C(O)R}')$ , близкие по своему строению и свойствам к комплексам с переносом заряда (КПЗ), способны катализировать или ускорять взаимодействия любой природы, а также ингибировать радикальные реакции как в процессе синтеза самого ПК, так и в случае его использования в составе полимерных композиций. В целом *вводимые пактами выполняют функции не только пластификаторов поликислотных цепей, но и регуляторов их длины и топологии.*

Полиуретанакрилаты (ПУА), получаемые в процессе радикальной полимеризации акриловых кислот в присутствии  $\epsilon$ -капролактама и линейного полиуретана, также являются продуктом структурирования многокомпонентной композиции. Они же могут служить примером участия ионных межцепных реакций, индуцированных и(или) протекающих на фоне превращений радикальной природы, в фазовом разделении и, одновременно, структурировании растущих полимерных цепей.

Информация, полученная методами ЯМР и ДТА, позволяет утверждать, что увеличение концентрации полимерной составляющей в полиуретанакрилатной смеси приводит к структурно-фазовым превращениям в системе. Они выражаются в микрофазном расслоении композиции при массовом содержании  $[\text{ПУ}] = 3\%$  с последующим ростом размеров соответствующих фаз или изменением их состава при содержании  $[\text{ПУ}] = 10\%$ . При этом наблюдаемая дифференциация по молекулярной подвижности (появление второго времени спин-решеточной и четвертого времени спин-спиновой релаксации) оказывается результатом взаимодействия реакционноспособных центров из состава низкомолекулярной (золь-) и высокомолекулярной (гель-) фракций полученного полимера. Данные ПМР также свидетельствуют о частичном разделении полимерной цепи полиуретана на ароматическую и алифатическую составляющие с последующей деструкцией алифатической компоненты. Кроме того, исследованный состав золь-фракций структурированных композиций АК+КЛ+ПУ существенно отличается от такового у полимерных комплексов, где доминируют молекулы  $\epsilon$ -капролактама. При этом пропорция последних в ПК относительно АК примерно на порядок выше, чем в ПУА. Наблюдаемые различия непосредственно связаны с механизмом формирования

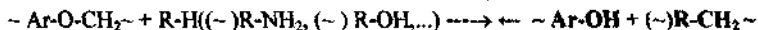
[illegible]
$$(-)\text{Ar-NH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{R-COOH}} (-)\text{Ar-NH-C(O)-CH=CH}_2 \quad (\text{C}^*);$$
$$\begin{array}{ccccc} \sim R''-C(O)-OR' & \backslash & (\sim)Ar-NH_2 & / & \sim R''-C(O)-NH-Ar(\sim) \\ \sim Ar-NH-C(O)-O-R' & / & \sim R'-OH & \backslash & \sim Ar-NH-C(O)-NH-Ar(\sim) \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \sim R''-C(O)-OR' \sim & \xrightarrow[H_2O]{(A)} & \sim R''-C(O)-NH-Ar(\sim) \sim + \sim R-C(O)-OR' \sim \\ \sim Ar-NH-C(O)-O-R' \sim & & \sim Ar-NH-C(O)-NH-Ar(\sim) \sim \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{C(O)-NH (-) Ar-N}^+\text{H}_3^+ \text{OOCR (-)} \\ \text{R}'''' \end{array} \xrightarrow{\quad} \text{(-) Ar-NH-C(O)-R}''''\text{-N}^+\text{H}_3^+ \text{OOCR(-)}$$

Присутствие  $H_2O$ , третичных атомов азота и аддуктов АК+КЛ также способствует инициированию или ускорению не только последнего процесса, но и всех реакций протонирования и нуклеофильного замещения по карбонильным группам. Участие низкомолекулярных сополимеров типа  $C^*$  в радикальной полимеризации АК обеспечивает прививку полиуретановых фрагментов к поликислотным цепям и химическую пластификацию последних; если концевая аминогруппа уже принадлежит привитой цепи ПУ, то иницируется синтез макромолекул тройного сополимера ПАК+ПУ+ПКА.

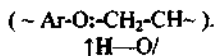
Таким образом, конечная структура ПУА является продуктом конкуренции процессов синтеза ПАК в комплексно-связанном состоянии, деструкции полиуретана и синтеза олигомерного ПКА. Продукты деструкции ПУ по уретановым группам или прививаются к полиакриловым цепям, или иницируют синтез поликапроамидных фрагментов. Концентрация полиуретана определяет фазовую структуру полиуретанакрилатов: в случае прививки большинства полиуретановых звеньев к ПАК (при малом содержании ПУ) она остаётся однофазной, в противном случае (с ростом дозировки ПУ) наблюдается расслоение системы на 2 полимерсодержащие компоненты, что существенно ослабляет влияние высокомолекулярного модификатора на физико-механику полимерных композиций.

## 2. Особенности процесса отверждения олигоэпоксидов моноэтаноламином

Структурирование олигомерсодержащих композиций характеризуется рядом особенностей, часть которых обусловлена, как и при получении ПУА, процессами гетеролитической деструкции, протекающими по мере формирования соответствующих полимеров. Например, данные ЯМР-спектроскопии и ЯМР-релаксометрии свидетельствуют о большой дефектности фенолсодержащих фрагментов и сильном разветвлении алифатических участков золь-фракции отверждённой композиции олигоэпоксид (Э-40) + моноэтаноламин (МЭА), содержащей значительный избыток аминогрупп. Это может быть связано не только с особенностями локализации отвердителя, но и с интенсивным саморазогревом системы в течение индукционного периода (достигающим  $250^\circ C$  в зависимости от массы образца). Вследствие резкого градиента температур становятся возможными разнообразные побочные процессы. Среди них на основании полученных результатов следует особо выделить расщепление эфирной связи при ароматическом фрагменте аминогруппой или ее аддуктом с гетероатомом цепи (X) (схема 3):

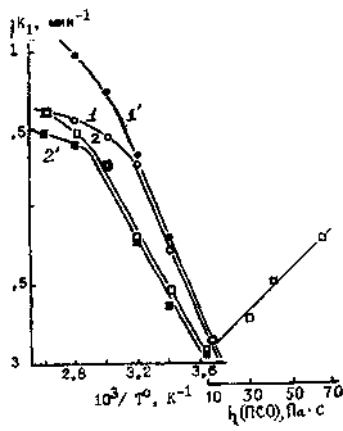


Особенность МЭА как отвердителя состоит в том, что уже на начальном этапе процесса отверждения с его участием не исключён катализ вышеперечисленных реакций третичными атомами азота из числа сформировавшихся центров разветвления, причём подобную функцию также способны выполнять как гидроксильная группа МЭА, так и метиольная группа, локализованная в окрестности эфирного кислорода:



Этими данными впервые показано, что на заключительных этапах процесса отверждения диановых эпоксидных смол аминами возможно взаимодействие с эфирным кислородом олигоэпоксида аминогрупп и(или) (высоко)молекулярных аддуктов на их основе. Это может привести как к перестроению отдельных звеньев полимерных цепей, так и к формированию чередующейся последовательности алифатических и ароматических блоков различной длины.

### 3. Вулканизация полисульфидных олигомеров диоксидами металлов

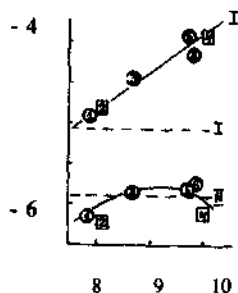
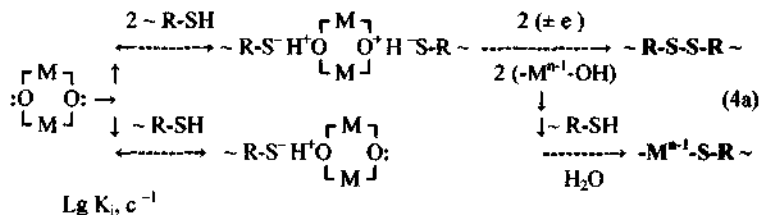


В основе промышленной вулканизации полисульфидных олигомеров (ПСО) лежат реакции окисления HS-групп олигомера диоксидами металлов ( $\text{MO}_2$ ) переменной валентности ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ) или водным раствором бихромата натрия. По литературным и полученным экспериментальным данным (рис.1-3), для процесса окисления ПСО диоксидами металлов характерно следующее: скорость процесса пропорциональна вязкости композиции, но нелинейно растёт с температурой (рис.1); окисление протекает минимум в два этапа, которые связаны между собой единым процессом образования парамагнитных центров и их распада и (или) рекомбинации вплоть до формирования диамагнитных мостиков типа  $\text{M} - (\text{O},\text{S}) - \text{M}$ ; процесс не инициируется радикальными

**Рисунок 1.** Зависимость константы скорости вулканизации ПСО от параметров реакционной среды; Окислитель: 1,1' -  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (+\text{H}_2\text{O})$ , 2,2' -  $\text{MnO}_2$ ; вулканизат: 1,2 - ненаполненный, 1',2' - с сажей П-803 (30 м.ч.).

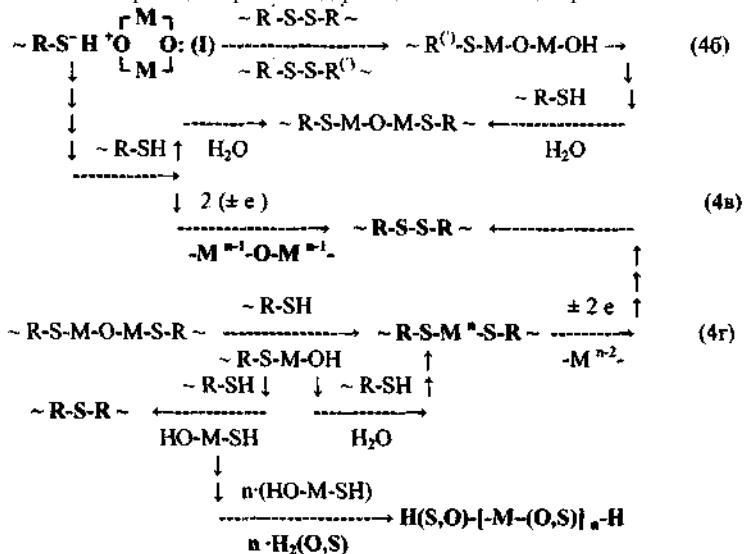
частицами, но активируется ионогенными соединениями (рис.2); вулканизация ПСО протекает с участием дисульфидных связей олигомера (рис.3), в том числе через стадию формирования серосодержащих макрорадикалов. Их вклад в процесс окисления пропорционален активности диоксида и не требует обязательной конденсации  $\text{H}_2\text{O}$  по крайней мере на начальном

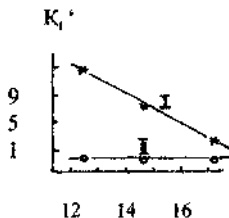
этапе. При этом появление  $-\text{RS}'$  фиксируется заметно позднее, чем рост парамагнетизма в системе, а для промежуточных продуктов реакции и вулканизатов ПСО характерно возрастание числа моносulfидных связей в полимерной цепи. На основе вышеперечисленного разработана модель вулканизации, в которой реакция окисления ПСО диоксидами металлов рассматривается как процесс ионно-радикальной природы. Для его начала необходимо образование аддуктов с участием тиольных групп и связей  $\text{M}-\text{O}$  диоксида. Предполагается, что в рамках аддукта перераспределение зарядов может меняться в широких пределах вплоть до формирования комплексов с переносом заряда:



**Рисунок 2.** Зависимость констант скорости вулканизации олиготиола ТПМ-2  $\text{MnO}_2$  ( $K_1$ ) от природы и основности аминного ускорителя; ( $[\text{SH}]:[\text{N}]=1:1$  мол.; ускорители алифатической (O) и ароматической ( ) природы;  $K_1$  (I) - константа скорости процесса до перегиба,  $K_2$  (II) - после перегиба полулогарифмической анаморфозы); 1 - триэтаноламин, 2 - ОМ-1, 3 - Диэтаноламин, 4 - ОМ-2, 5 - МЭА, 6 - Моноэтиламин, - - без ускорителя. рКа

После образования аддуктов активизируются межцепные процессы с участием серосодержащих функциональных групп, а также окислительно-восстановительные и обменные реакции протонсодержащих активных центров:





**Рисунок 3.**

Зависимость относительной активности ( $K_i' = K_i'(\text{НВБ-2}) / K_i'(\text{ТПМ-2})$ ) олиготиолов в процессах вулканизации от  $\delta H$  спектров ЭПР  $\text{MnO}_2$  ( $K_i'$  (I) - константа скорости процесса до перегиба,  $K_i'$  (II) - после перегиба полулогарифмической анаморфозы).

Направление I - это обычная реакция тиол-дисульфидного обмена в ПСО, но протекающая на поверхности аддукта и, тем самым, стимулирующая его распад и раскрытие активированных связей М-О диоксида. В то же время формирование меркаптидных фрагментов в составе полимерных цепей можно рассматривать как результат химического «перемешивания» различных по своей природе компонентов, герметизирующей смеси (органического полисульфида и неорганического диоксида). Судя по конечному результату (выделение низкомолекулярных соединений и формирование моносulfидных связей), формирование аддуктов способствует сдвигу равновесия в межцепных процессах.

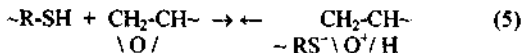
Таким образом, эволюция системы ПСО +  $\text{MO}_2$  основана на сильном хемосорбционном взаимодействии поверхности диоксида и серосодержащих групп олигомера, которое создаёт предпосылки для дальнейших окислительно-восстановительных переходов и/или реакций замещения ионной природы. Однако конкретный маршрут распада КПЗ (схемы 4) зависит не только от его природы и условий формирования (температуры, вязкости, соотношения электронных характеристик донорно-акцепторной пары или группы элементов и связей, состояния поверхности и симметрии кристаллической решетки диоксида, и т.п.), но и от воздействия среды на промежуточные продукты распада тиол-диоксидного аддукта. Рост окислительной способности диоксидов приводит к изменению природы преобладающих вулканизационных связей от металлосодержащих до (ди)сульфидных и к уменьшению концентрации гидратированного окислителя и степени разветвлённости процесса окисления, что также соответствует упрощению схемы процесса в ряду  $4\text{г} \rightarrow 4\text{в} \rightarrow 4\text{б} \rightarrow 4\text{а}$ .

#### 4. Структурирование смесей гегероцепных олигоблоксополимеров

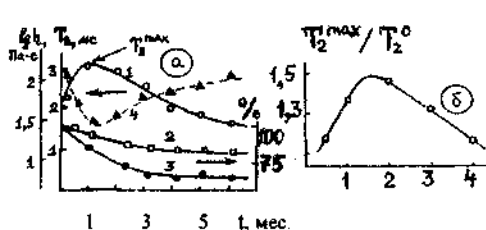
Смешение реакционноспособных олигомеров инициирует широкий спектр физико-химических взаимодействий между компонентами. Их изучение наиболее интересно для композиций, которые широко используются в качестве основы для связующих и герметизирующих материалов. Например, для смесей олигоэпоксидов и олигоуретанов с полисульфидным олигомером.

Полученные данные ЯМР-спектроскопии, ЯМР-релаксометрии и химического анализа позволяют сделать вывод о том, что в смеси с ПСО сохраняются особенности процесса отверждения Э-40 моноэтаноламино, а ПСО принимает в нём участие как дополнительный протондонор и гибкоцепной компонент формирующихся (со)полимерных цепей. Об особом значении донорно-акцепторных взаимодействий в механизме

структурирования серусодержащих олигомерных смесей свидетельствуют исследования модельных композиций. В частности, основная особенность спектра ПМР системы ПСО + Э-40 - уменьшение интегральной интенсивности (I) группы сигналов с  $\delta \sim 3,8 + 4,0$  м.д.,  $\delta \sim 2,7 + 3,3$  м.д.,  $\delta \sim 1,5$  м.д. при одновременном и численно равном увеличении I пика в области  $\delta \sim 2,0 + 2,5$  м.д. Сдвиг сигнала меркапто-группы сопровождается встречным смещением части сигнала эпоксидной группы, количественно соответствующим взаимодействию вида



Характерно, что при понижении концентрации раствора до 5 + 7% (по объёму) или при повышении температуры растворов с высокой концентрацией (до 60°C) в спектрах ПМР композиции ПСО + Э-40 не наблюдается обменных синглетов в области  $\delta \sim 2,0 + 2,5$  м.д. Это свидетельствует в пользу донорно-акцепторной природы наблюдаемых межмолекулярных образований. Аналогичным образом ведет себя смесь ПСО с моноэтаноламином. В результате взаимодействия молекул ПСО и МЭА исчезает сигнал свободной HS - группы и возникает пик с химическим сдвигом  $\delta \sim 2,4$  м.д и интегральной интенсивностью, вдвое превосходящей I(SH). Поэтому новый сигнал может также соответствовать эквимольному комплексу, но уже между азот- и серусодержащей функциональными группами:



Схемы (5) и (6) подтверждаются данными кондуктометрии.

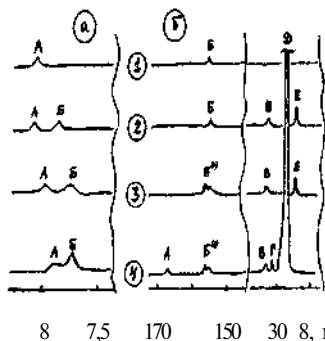
[PCO]:[Э-40], мол.

Рисунок 4. Эволюция тиоэпоксидных смесей при нормальных условиях:

а - изменение времен  $T_2$  (1), концентрации эпоксидных (2) и тиольных (3) групп по отношению к ихначальному содержанию в исходной эквимольной смеси олигомеров, а также вязкости композиции (4) со временем; б - изменение максимальных значений  $T_2^{\max}$  относительно исходной величины  $T_2^0$  при различных молярных соотношениях компонентов.

На рис. 4 представлены результаты исследований процесса структурирования смесей олигоэпоксида Э-40 с ПСО I марки по изменениям вязкости и соответствующих времён поперечной ядерной магнитной релаксации  $T_2$ , а также концентрации концевых реакционноспособных групп олигомеров. Видно, что концентрация тиольных групп в композиции со временем падает в 2 - 3 раза быстрее,

чем содержание эпоксидных групп (рис. 4а). В отличие от плавного уменьшения концентрации концевых реакционноспособных групп, вязкость и времена релаксации и, соответственно, молекулярная подвижность в системе, проходят через экстремум в области  $t = 1,5$  мес. Величина этого экстремума существенно зависит от соотношения олигомеров в смеси (рис. 4б) и достигает абсолютного максимума при молярном соотношении ПСО : Э-40 = 1,5 : 1. Сравнение с данными химического анализа на рис. 4а позволяет сделать вывод о том, что *первоначальный рост молекулярной подвижности в смесях ПСО + Э-40 обусловлен химическими процессами деструктивной природы, в которых принимают участие концевые реакционноспособные группы олигомеров*. При этом полисульфидный олигомер выполняет также функцию активатора и(или) ускорителя самопроизвольных процессов, характерных для олигоэпоксидов дианового ряда. По крайней мере



**Рисунок 5.** Фрагменты спектров ПМР(а) и  $^{13}\text{C}$ (б) композиций ПСО (НВБ-2) + ФП(СКУ-ПФЛ) + М(εт)<sub>3</sub>

в различные моменты времени после введения катализатора:  
1 - ФП, 2 - ФП + ПСО (t=10 мин.),  
3 - t=40 мин, 4 - t=90 мин.;  
ПСО:ФП:N(εт)<sub>3</sub>=1 : 1,5 : 0,5 (мол.);  
Раствор  $\text{Ccl}_4 + \text{CDCl}_3$ ; расшифровка сигналов ПМР (а):

**A=** -Ar-NH-C(O)-(O,N)

**B=** -Ar-N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>-C(O)-(S,O,N)-;  
-RS<sup>-</sup>

**ЯМР  $^{13}\text{C}$ :** **A=** -Ar-NH-C(O)-S-;

**B(·)=** -Ar-NH-C(O)-(N,O)-;

**B=** -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-;

**G=** C(O)-CH<sub>2</sub>-;

**D=** R-CH<sub>2</sub>-R; **E=** -CH<sub>2</sub>-SH.

введение моноэтаноламина в смесь олигомеров и экспериментально наблюдаемое образование аддуктов (5) и (6) увеличивает вероятность реализации обменно-деструктивных процессов с участием олигоэпоксидов и всех протонодоноров смеси.

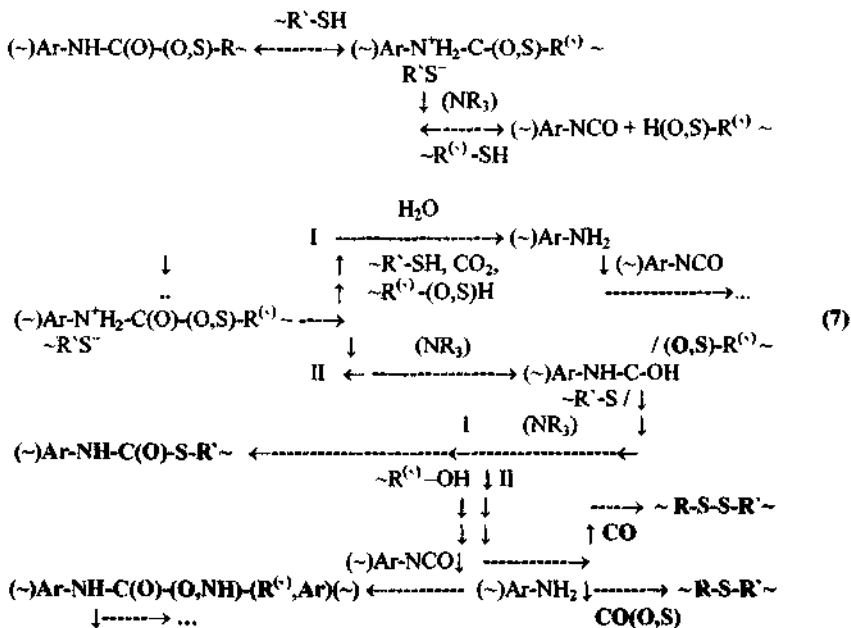
Химическое «перемешивание» молекулярных цепей, сопровождающееся временным уменьшением ММ и(или) связности системы, характерно не только для олигоэпоксидных смесей. Например, сильное донорно-акцепторное взаимодействие ПСО с олигомером СКУ-ПФЛ заканчивается необратимыми перегруппировками

атомов, в ходе которых потребляются и тиольные, и изоцианатные группы.

В присутствии внешнего протонодонора (например, H<sub>2</sub>O) в тиюретановых смесях ускоряется процесс превращения как исходных, так и вновь сформировавшихся азотсодержащих групп в их более устойчивые аналоги (рис.5).

Наблюдаемые спектральные переходы можно интерпретировать (аналогично схемам (5) и (6)) как серию донорно-акцепторных взаимодействий с участием SH-групп ПСО и амидных фрагментов ФП, которые заканчиваются и/или протекают одновременно с непосредственным формированием тиюретановых связей:





Следовательно, механизм структурирования тиоуретановых смесей не сводится только к образованию связей, производных от (тио)уретановых. Не меньшее значение имеет эволюция последних в направлении более устойчивых амидных фрагментов, в том числе через стадию хемосорбции тиольных и уретановых групп. Последнее ослабляет amino-карбонильную группировку атомов и способствует последующему распаду тиоуретанового аддукта по определённым маршрутам. Частичное расщепление уретановой структуры на компоненты ароматической и алифатической природы (схема 7) сопровождается «перемешиванием» последних независимо от их происхождения. Одним из следствий этой закономерности является удлинение полисульфидных цепей. (Характерно, что катализируемый аминами процесс отверждения тиоуретановых смесей отличается от некатализируемого большим потреблением тиольных групп). Заключительный этап - это воссоздание в более хаотичном варианте ранее упорядоченной структуры олигомерных цепей с помощью выделившихся ароматических аминов и (ди)изоцианатов (рис.5,6). Однако вышеописанные процессы не останавливаются на олигомерной стадии и, благодаря возникающим поперечным связям, переходят в сеткообразование.

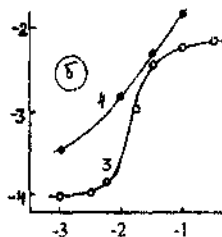
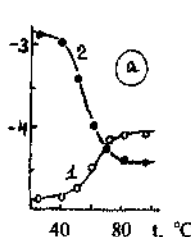
Таким образом, для эволюции смесей гетероцепных реакционноспособных олигомеров (блок)сополимерного строения характерно:

а) - формирование реакционноспособных аддуктов (рис. 1-3, 6а, 7а, схемы 4а,5-7);

б) — частичный распад (расщепление) олигомерных цепей на компоненты различной природы и(или) гибкости (в частности, по гетероатомным границам между ароматическими и алифатическими участками — рис. 4, 5б, 6б, схемы 1-3, 4г, 7);  
в) — параллельно с б) — химическое перемешивание (сополимеризация) отдельных фрагментов различных олигомеров с максимальной и(или) близкой по величине гибкостью (рис. 4-6, схемы 1-3, 4б, в, 7).

$\lg K_1, \text{с}^{-1}$

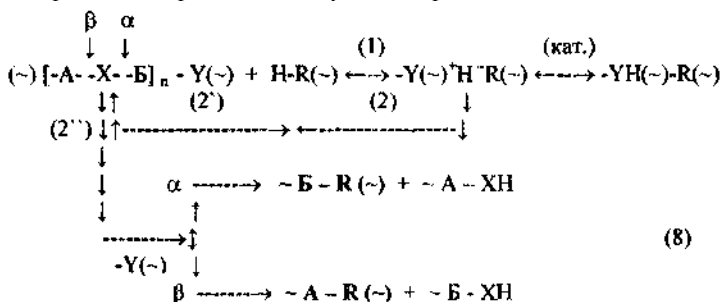
$\lg K_1, \text{с}^{-1}$

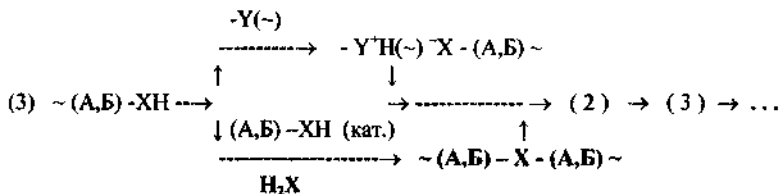


**Рисунок 6.** Зависимость константы скорости процесса отверждения эквимольных смесей олигомеров ПСО (I марки) + ФП (СКУ-ПФЛ) от параметров реакционной среды; а - без катализатора (1) и с 0,02 мол. ОМ-2 (2), б - для эквимольных смесей ПСО с ФП (3) и ТДИ (4) при нормальных условиях в присутствии  $\lg [\text{OM-2}], \text{мол.}$  катализатора

## 5. Участие межцепных процессов в структурировании олиго(блок)сополимеров

Особенностью рассмотренных выше механизмов структурирования (схемы 1 - 4, 7) является частичное разрушение и перестроение регулярной структуры олиго(блок)сополимеров в нерегулярные (со)полимерные цепи. На основе литературных данных и впервые полученных результатов (раздел 4) разработана схема химического совмещения гетероцепных олиго(блок)сополимерных композиций, учитывающая как их химические, так и структурно-динамические особенности. Основу этого механизма составляет необратимый вариант процесса передачи цепи с разрывом (ПЦР). Его участие в структурировании сопровождается локальной гетеролитической деструкцией гомополимерных молекул и частичной сегрегацией жёстких блоков. Подобные взаимодействия можно охарактеризовать как необратимый межцепной обмен (НМО). В обобщённом виде схему НМО в олигомерах можно представить следующим образом :





где А - гибкий (алифатический), Б - жёсткий (ароматический) блок в составе (блок)сополимера, у которого связь между блоками - через атом (Х) гетероцепной природы; Y - нуклеофильная (обычно концевая) реакционноспособная группа; (---)R - цепь любой природы в составе соединения с активным атомом водорода. Таким образом, процесс (схема 8) начинается как обменный межцепной, а может завершиться необратимым разрывом макромолекулярных связей. НМО развивается в 3 этапа: 1 - формирование аддукта (АД) активного атома водорода с гетероатомом цепи; 2 - атака АД и/или (---) R-H на гетероцепную границу (Х) между гибко- и жёсткоцепной компонентами той же или другой полимерной цепи (А-Х-Б); одним из следствий этой атаки является распад образовавшегося переходного комплекса [А-Х-Б+АД((---)R-H)] (2<sup>+</sup>), который сопровождается локальной деструкцией олигомерной структуры и сополимеризацией фрагментов бывшего переходного комплекса. Последняя (3) стадия связана с появлением новых соединений с подвижным атомом водорода, чья последующая активность способствует формированию (со)полимерных цепей новой конфигурации. Это приводит к возникновению временного локального равновесия процессов расщепления и структурирования макромолекулярных цепей в области золь-гель перехода. *Интенсивность НМО определяется относительной гибкостью фрагментов цепи, разделенных гетероатомом, концентрацией ионных примесей и активностью гетероатомного аддукта и (---)R-H.*

Основное отличие НМО от ПЦР - в природе активного центра, который в условиях низкой температуры или высокой вязкости реакционной среды формируется в виде хемосорбционного аддукта или до, или в ходе атаки (---)R-H на гетероатом цепи, а также в механизме распада образовавшегося переходного комплекса, когда соответствующий аддукт не сохраняется и создаются предпосылки как для выделения низкомолекулярных соединений, так и сегрегации жестких блоков. При этом необратимый распад переходного комплекса облегчается не только благодаря хемосорбционным взаимодействиям с участием соседних связей А — Х — Б, но и вследствие их структурно-динамической неоднородности. *Последний фактор действует по механизму, аналогичному тому, что обеспечивает разрыв макромолекулярных цепей на границах кристаллических «зажимов» в кристаллизующихся полимерах или в процессах криолиза водных растворов полимеров.* Именно поэтому НМО обнаруживаются прежде всего в аминок- и серусодержащих гетероцепных олигомерных композициях при нормальной температуре, когда в вязкой полярной среде создаются благоприятные условия для

формирования и функционирования реакционноспособных аддуктов с участием высоко- или низкомолекулярных аминов и высокомолекулярных (в особенности - серусодержащих) протонодоноров. Но это не исключает возможности аналогичных преобразований в более жестких условиях - например, в ходе синтеза полиуретанакрилатов радикальной полимеризацией акриловых кислот в присутствии линейного полиуретана и  $\epsilon$ -капролактама, в которых взаимодействия, аналогичные по своим последствиям НМО, являются основополагающими компонентами структурообразования (см. раздел 1).

Судя по изменению уровня шумов и интенсивности сигналов в спектрах ЯМР ВР, в области золь-гель перехода исследованных композиций происходит расщепление приблизительно от 10% (олигоуретаны и тиоуретановые смеси) до 25% (олигоэпоксиды и тиоэпоксидные смеси) «пограничных» гетеросвязей. В то же время «перемешивание» гетероатомных фрагментов можно рассматривать как механизм совмещения компонентов, который реализует тенденцию к переходу от регулярного (блок)сополимерного строения исходных олигомеров к хаотической сополимерной структуре их смеси. Этому способствуют преобразование механизма и сдвиг равновесия в межцепных процессах, которые происходят под влиянием изменившихся характеристик реакционной среды в области золь-гель перехода. Более подробно фактор молекулярной среды анализируется во второй части диссертации, где рассматриваются особенности структурно-динамического развития сеткообразующего макромолекулярного ансамбля по мере его химически индуцированного структурирования.

## **ЧАСТЬ II. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ОЛИГОМЕРНОГО АНСАМБЛЯ**

Исследования гетероцепных (блок)сополимерных композиций показывают, что для понимания специфики процессов их структурирования необходимо учитывать тесную взаимосвязь факторов различной природы. Среди подобных факторов особого внимания заслуживают структурно-динамические и топологические закономерности преобразования ММА по мере его структурирования, а также методы их экспериментальной оценки. Предлагаемая в работе методика анализа структурно-динамического состояния олигомерного ансамбля основана на результатах изучения строения олигоэфиров (ОЭ) сополимерной природы (ЭГ + ДЭГ) с возрастающим содержанием трёхфункционального разветвляющего агента - 1,1,1-триметилолпропана (ТМП), а также полиуретанов с различной дозировкой ТМП. Подобные олигоэфиры применяются в производстве ПУ, а анализ их центров разветвления методом ЯМР сравнительно прост.

### **6. Анализ дискретности сеткообразующих полимеров методом ЯМР**

Характер разветвления и последующего сеткообразования в олигомерных композициях, как правило, оценивается неодинаковым образом и отдельно - до и в области гелеобразования. Однако в рамках метода ЯМР возможен обобщённый подход к рассмотрению этих процессов и, соответственно, их оценка по единой

количественной шкале. Для этого используется доступный для измерения (операционально определённый) **параметр дискретности** молекулярных цепей. При этом используется то обстоятельство, что спектроскопия ЯМР позволяет получать полную картину молекулярного строения олигомерных цепей, но лишь до области гелеобразования, а ЯМР-релаксометрия хотя и даёт более усреднённую информацию, но она не зависит от состояния образца. Это позволяет аппроксимировать закономерности, полученные до гель-перехода, на всю область дальнейшего структурирования, если известны экспериментальные соотношения между топологическими, спектроскопическими и релаксационными параметрами, характеризующими данный макромолекулярный ансамбль.

Анализ состоит из трёх этапов:

1. Определение значений усреднённых (интегральных) топологических параметров из спектров ПМР;
2. Разделение по видам и дифференцированная количественная оценка центров разветвления из углеродных спектров ЯМР;
3. Совместный релаксационный анализ разветвлённых и сшитых полимеров, позволяющий выявить необходимые соотношения между значениями всех видов ЯМР (спектроскопических, релаксационных) и значениями модифицированных топологических параметров, которые на предыдущих этапах определялись только для разветвлённых систем.

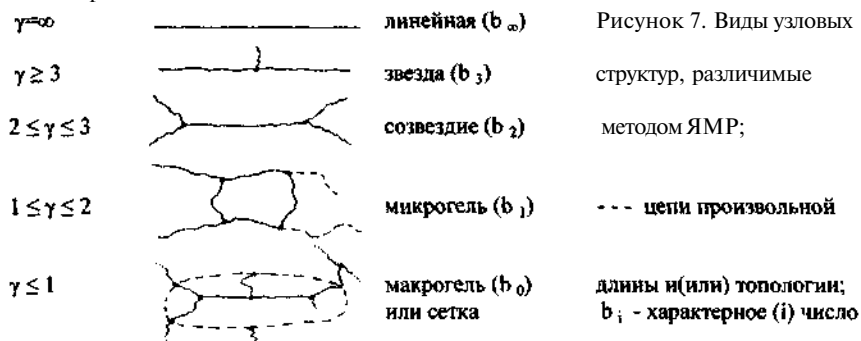
Отсюда могут быть получены следующие структурные параметры, характеризующие разветвлённую или сшитую молекулярную систему, сформированную с участием разветвляющего агента:

- $\alpha$  - **мольная доля разветвлённых звеньев** - соответствует плотности разветвления или коэффициенту разветвления по Флори;
- $\beta$  - **средняя длина концевой цепи** (число повторяющихся звеньев, приходящихся на каждый свободный конец). Отсюда  $L=2\beta$  соответствует среднему (наивероятному) контурному расстоянию между любой парой концов. Тогда для линейных и/или звездообразных молекул ( $\alpha \ll 1$ )  $M_n = m L$ , где  $m$  — молекулярная масса повторяющегося звена;
- $\gamma$  - **среднее число свободных концов, приходящихся на каждый узел разветвления**; его можно назвать «дискрет-фактором», поскольку  $\gamma$  представляет собой меру пространственной независимости центров разветвления друг от друга (их несвязности); это - количественный параметр, характеризующий вероятность «обрыва» цепи, исходящей от узла разветвления. Поскольку введённые параметры объединены соотношением  $\alpha\beta\gamma = 1$ , то любой из них может быть определён (вычислен) независимо от другого (например,  $\beta$  - по [ОН] и(или)  $M_n$  при  $\alpha \ll 1$ ;  $\alpha$  - из дозировки разветвляющего агента;  $\gamma$  (ПМР) - из данных  $^{13}\text{C}$ ). Поэтому впервые предложенная система параметров позволяет изучать эволюцию структуры молекулярной системы с различных позиций (как у( $\alpha, \beta$ ),  $\beta(\alpha, \gamma)$ ,  $\alpha(\beta, \gamma)$ ) независимо от текущего физико-химического и(или) топологического состояния ММА, а также находить неизвестный параметр при невозможности его прямого измерения (например, плотность разветвления  $\alpha$ , и т.д.).

Опора на операционально-определённый параметр (дискрет-фактор  $\gamma$ ) позволяет оценивать наивероятный набор молекулярных структур в системе (рис. 7). Однако

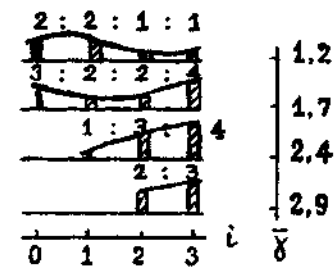
необходимо иметь в виду, что представленные соотношения справедливы при  $1/\alpha > 3$  ( $1/\alpha > f$ ). При  $1/\alpha \leq 3$  ( $1/\alpha \leq f$ ) должно выполняться:  $\beta, \gamma \geq 0$ .

В то же время в интервале  $1/\alpha \leq 3$  существенно меняется не только общее число узлов, но также их распределение по видам и пропорция между узлами каждого вида. С ростом дозировки разветвляющего агента формируются узлы большей связности ( $b_3, b_2, b_1, b_0$ ), происходит «заселение» новых и перераспределение числа «старых» видов узлов. Согласно полученным данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ , этот процесс в олигоэфирах подчиняется определённой колебательной закономерности (рис. 8). Можно предположить, что реальный процесс сеткообразования реализуется по аналогичному сценарию, который можно охарактеризовать как «колебательный режим структурирования» (КРС). *Его наблюдение свидетельствует об отклонении реальных топологических маршрутов формирования сетчатых структур по поликонденсационному механизму от нормальных статистических закономерностей.* Это может быть обусловлено, в том числе, и вмешательством НМО (часть I) в процессы структурирования гетероцепных олигомеров.



свободных концов на узел разветвления;  $\gamma$  - среднее число свободных концов на узел разветвления (рисунки соответствуют функциональности узлов  $f=3$ ).

Соотношение между узлами различных видов ( $b_i$ )



$i = 0, 1, 2, \dots, f$   
**И** - эксперимент  
**Л** - расчет

Рисунок 8. Зависимость пропорции между узлами различных видов, входящих в состав гетероцепного макромолекулярного ансамбля, от степени его дискретности ( $\gamma$ ).

В интервале  $0 < \gamma < 1$  ( $0 < \gamma < f-2$ ) расположена область «макросшивки» («макродели» или сеткообразования): здесь фрагменты микросшитых (микродельевых) структур объединяются друг с другом в единую химическую сетку, причём  $\gamma$

характеризует степень её дефектности. Если «связность» считать характеристикой,

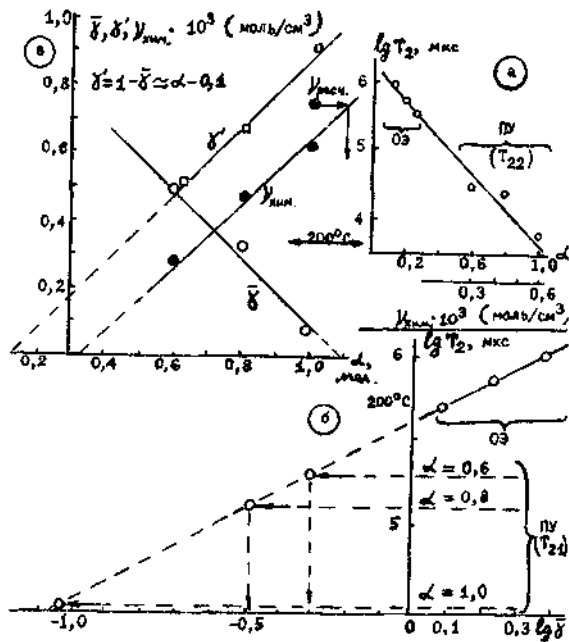


Рисунок 9. ЯМР - анализ полимерных сеток сшитых полиуретанов на основе СКУ-ПФЛ и ТМП (а б в)

дополнительной по отношению к «дискретности», то это позволяет количественно оценивать связность полимерной сетки ( $\gamma'$ ) из соотношения  $\gamma' = 1 - \gamma$ . Переход к исследованию области гелеобразования осуществляется благодаря корреляции между временами поперечной ядерной магнитной релаксации ( $T_2$ ) гибкоцепных олигомерных цепей и а в условиях развитого сегментального движения и полного отсутствия межмолекулярных физических взаимодействий. Тогда (при  $t \sim 200^\circ\text{C}$ ) величина  $T_2$  у разветвлённой полимерной цепи полностью определяется а и не зависит от её природы. При  $200^\circ\text{C}$  у ОЭ имеется

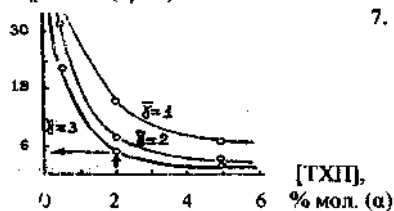
только одно время  $T_2$ , тогда как у полиуретанов, полученных из форполимера марки СКУ-ПФЛ в присутствии ТМП, спад поперечной намагниченности (СПН) раскладывается на 3 компоненты. Как видно из рис. 9а, с ростом  $\alpha$  наблюдается линейный спад значений  $\lg T_2$ . При переходе к сшитым полиуретанам эта закономерность продолжает соблюдаться для промежуточной компоненты СПН, характеризуемой  $T_{22}$  и ответственной за релаксацию гибких цепей между узлами разветвления; этим же объясняется наблюдаемая корреляция  $\lg T_2$  с плотностью химических цепей молекулярной сетки  $v_{\text{хим}}$  (ПУ) (рис. 9а). Линеаризация зависимости  $T_2(\gamma)$  в двойных логарифмических координатах позволяет количественно оценивать у молекулярных сеток ПУ с различным содержанием ТМП (а), если для этого использовать значения  $T_{21}$ , соответствующие релаксации концевых цепей, обладающих максимальной подвижностью в сшитых полимерах (рис. 9б). Полученные таким образом соотношения между параметрами, описывающими молекулярные сетки полиуретанов, представлены на рис. 9в. Из них следует, что дефектность сетки ПУ ( $\gamma$ ) остаётся конечной и при  $\alpha = 1$  (где  $\gamma = 0,08 /$

0,1, то есть приблизительно один свободный конец на  $10 \div 12$  узлов разветвления) и лишь при дозировке  $\alpha = 1,1$  (учитывающей процессы циклизации с участием ТМП)  $\gamma$  стремится к нулю, причём этому же значению  $\alpha$  соответствует пересечение теоретической величины  $v_{\text{хлм}}$  при  $\alpha = 1$  с экспериментальной кривой  $v_{\text{хлм}}(\alpha)$ ;  $y'$  - мера связности ( $y' = 1 - \gamma$ ) иолиуретановых сеток - закономерно меняется симбатно  $v_{\text{хлм}}$  и  $\alpha$ , причём «сшивке» цепей ПУ ( $y' > 0$ ) можно говорить уже при  $\alpha > 0,1$  - что также соответствует молекулярному составу ОЭ при том же значении  $\alpha$ . При этом непрерывная химическая сетка у ПУ может быть обнаружена лишь при  $\alpha \cdot 0,3 \div 0,35$  (рис. 9в).

#### С помощью предложенной методики решается и ряд практических задач.

Так, например, можно вычислить максимальную молекулярную массу полисульфидного олигомера (ПСО), который не должен содержать сшитые до вулканизации фрагменты при стандартной дозировке (2% мол.) разветвляющего агента - 1,2,3 - трихлорпропана. Такую информацию экспериментальным путём получить не удаётся из-за сложности регистрации специфических сигналов ЯМР от соответствующих центров разветвления. Построив функции  $\beta(\alpha)$  при фиксированных  $y$ , можно указать предпочтительные для ПСО диапазоны молекулярных масс. Рис. 10 демонстрирует алгоритм определения верхней границы  $M_n$  при  $\alpha=0,02$  и  $\gamma=3$ . Вычисленная величина  $M_n$  5500 для ПСО без сшивок совпадает с принятыми в промышленности нормами, определёнными из физико-механических испытаний соответствующих вулканизатов (ГОСТ 12812-80). На этих (рис.9, 10) и других примерах может быть показана универсальность применения параметра  $y$  как для теоретического анализа, так и для экспериментальной оценки структурно - топологических явлений в макромолекулярном ансамбле.

$M_n \cdot 10^{-3} (2\beta \cdot m)$



**Рисунок 10.** Расчет молекулярного строения разветвленного ПСО ( $m = 166$  соответствует молекулярной пасе повторяющегося звена ПСО).

#### 7. Структурно-динамические преобразования MMA при формировании полимерных сеток

В работе использовались образцы модельных олигоэфиров с близким химическим составом цепей между узлами разветвления. Это позволило рассматривать особенности топологического строения и динамических свойств молекул олигоэфиров только как следствие различной плотности узлов разветвления  $\alpha$ .

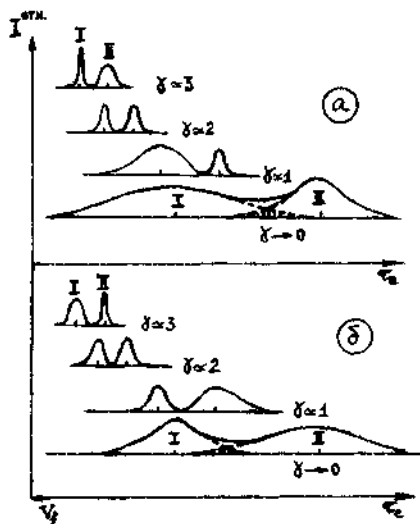
Продольная релаксация в олигомерах,

представляющих собой вязкие или

студнеобразные жидкости, протекает по экспоненциальному закону и характеризуется одним временем  $T_1$ . Поперечная релаксация, в зависимости от температуры, описывается как одной экспоненциальной функцией, так и суммой двух экспонент (в области нарастания сегментальной подвижности) с характеристическими временами  $T_{21}$  и  $T_{22}$  и предэкспоненциальными множителями  $P_1$  и  $P_2$  соответственно, т.е. в спектре молекулярных движений олигоэфира можно



выделить быструю ( $T_{21}$ ) и медленную ( $T_{22}$ ) области. С ростом  $\alpha$  увеличивается интервал линейной зависимости  $\lg T_1$  - температура как низко-так и высокотемпературных ветвей и возрастают отношения  $T_1 / T_2$  при температуре минимума  $T_1$  ( $T_{\min} / T_2$ ).



**Рисунок 11.** Схемы зависимости формы и положения спектров времен корреляции (со)полимеров различной топологии (дискретности) молекулярных цепей; а - область нарастания сегментальной подвижности (по данным ЯМР - релаксометрии), б - область стеклования и плотной упаковки молекулярных цепей (ЯМР ШЛ); I - гибкие фрагменты (диолы), II - относительно жесткие фрагменты цепей (АДК, ТДИ, ТМП).

для области нарастания сегментального движения, где также проявляются особенности (со)полимерного и топологического состава олигоэфирных цепей. Это позволяет оценивать влияние разветвленности на строение и характер упаковки молекул олигоэфиров на различных масштабах. С **ростом плотности разветвления** ( $M_w / M_n$  при  $M_n = \text{const}$ ) в области нарастания сегментальной подвижности наблюдается следующее: а) спектр

Температуры стеклования, определённые по температуре начала резкого сужения линии ЯМР, пропорциональны разветвленности олигомеров и для данных олигоэфиров лежат в диапазоне  $-44 \div -62^\circ\text{C}$ . Аналогично ведут себя функции  $\Delta H_2^2$  - температура. Но у неразветвленного олигоэфира ( $\alpha_0$ ) рост  $\Delta H_2^2$  с уменьшением температуры не прекращается и после завершения сегментального перехода по  $\delta H$ . В то же время у разветвленных ОЭ наблюдается второй переход по  $\delta H$  и  $\Delta H_2^2$  после температурного плато, «длина» которого пропорциональна  $\alpha$ . Низкотемпературные переходы по  $\Delta H_2^2$  и  $\delta H$  происходят приблизительно при одинаковых температурах - аналогично сегментальным процессам, которые сопровождаются изменением свободного объёма для движения соответствующих структурных единиц. Наблюдаемые плато температурных зависимостей формы линии ЯМР обусловлены быстрым (то есть с частотой  $\nu \sim 10^4$  Гц) движением более подвижных цепных фрагментов меньшего, чем сегмент, масштаба, в том числе и металлических групп, входящих в состав только центров разветвления (остатков ТМП). Поэтому полученные экспериментальные данные ЯМР ШЛ дополняют информацию, полученную импульсным методом ЯМР

времен корреляции  $\tau_c$  быстрых движений сужается, и его центр  $\tau_{\infty}$  сдвигается в область больших  $\tau_c$  (уменьшение величины  $\lg T_{21}$  и рост температурного интервала линейности функции  $T_{21}$  - температура); б) спектр медленных движений расширяется, и его центр также смещается в сторону больших  $\tau_c$  таким образом, что разность в положениях обоих максимумов на шкале  $\tau_c$  меняется слабо (уменьшение  $T_m$ , появление и увеличение числа ступенек  $T_{22}(P_2)$  и их протяжённости по температуре); в) общая ширина спектра времен корреляции и  $\tau_{\infty}$  возрастают (подъём  $T_{\text{лин}}$  и отношения  $T_{\text{лин}} / T_2$  симбатно а), т.е. более значительное расширение спектра менее «энергоёмких» медленных движений компенсирует сужение спектра более энергоёмких быстрых движений (рис. 11а).

*Аналогично с ростом а создаются условия для дифференциации процесса стеклования в зависимости от сополимерного состава олигомерных цепей, в результате чего:*

а) спектр времен корреляции  $\tau_c$  медленных движений (фрагменты АДК и ТМП без металлических групп) сужается, и его центр  $\tau_{\infty}$  сдвигается в область больших  $\tau_c$  (сужение температурного интервала стеклования (области высокотемпературного роста функции  $8H(t^0)$ ) и его смещение в направлении высоких температур); б) спектр быстрых движений (фрагментов диолов и  $\text{CH}_3$  - групп ТМП) расширяется, но положение его центра не меняется, поэтому разность в положениях обоих максимумов на шкале  $\tau_c$  слабо возрастает (уширение интервала низкотемпературного перехода (роста функции  $8H(t^0)$ , а также высоты и длительности высокотемпературных плато  $8H(t^0)$  и  $H_2^2(t^0)$ ); в) общая ширина спектра времен корреляции и  $\tau_{\infty}$  возрастают (увеличение общей протяженности всех низкотемпературных переходов и уровня конечных плато  $\text{DH}_2^2$  и  $8H$  симбатно а) таким образом, чтобы расширение спектра более «энергоёмких» быстрых движений компенсировалось более значительным сужением спектра менее энергоёмких медленных движений (рис. 11б). По представлениям Флори и Фокса, молекулярная подвижность и свободный объем в области стеклования коррелируют между собой. При этом предполагается, что вероятность конформационных переходов определяется не минимальной скоростью, необходимой для преодоления потенциального барьера между соседними «дырками», а вероятностью наличия достаточного свободного объема в окрестности перехода. Поэтому рис. 11б по крайней мере качественно отражает характер изменения минимального свободного объема вокруг соответствующих фрагментов сегментальной структуры полимерных цепей различной топологии и, соответственно, плотности их упаковки после стеклования. Эти данные коррелируют с релаксационным поведением тех же цепей в области нарастания сегментальной подвижности (рис. Па и 11б), поскольку пространственная неравномерность изменения свободного объема с температурой способствует постепенному росту и дифференциации молекулярной подвижности (времен спин-спиновой релаксации) фрагментов цепей различного строения или топологии.

Таким образом, с ростом а происходит перераспределение свободного объёма между малоподвижными и подвижными блоками, вследствие чего наблюдаются соответствующие изменения в спектрах времен корреляции

*сополимерных фрагментов олигоэфирных цепей в области их стеклования (при сильном межмолекулярном взаимодействии и минимальном свободном объеме - рис. 11б) или в процессе формирования сегментальной подвижности (по мере ослабления физических межмолекулярных связей и роста свободного объема - рис. 1а).*

И НУ, и олигоэфиры образованы правильным чередованием малоподвижных (АДК и ТДИ) и подвижных (гликоли) блоков и с точки зрения молекулярной динамики близки по составу своих цепей (характеру распределения гибких и жестких элементов). Это позволяет исследовать особенности молекулярного движения олигоэфиров и ПУ совместно и только как функцию их разветвленности и относительной гибкости различных фрагментов междоузлий. Одновременно все жесткие блоки ПУ (ТДИ') примыкают к узловым фрагментам (остаткам молекулы ТМП) и в этой связи могут рассматриваться как метки, характеризующие движение соответствующих центров разветвления. Тогда, используя аналогию ТДИ с АДК, образец полиуретана можно поставить в общий с ОЭ ряд как соединение  $\alpha_{100}$  с параметрами  $\alpha = 1$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = 0$ . А поскольку образец некристаллизующегося полиуретана был получен при эквимоларном соотношении компонентов, то это позволило пренебречь теоретически незначительной дефектностью сетки эластомера. Оказалось, что переход к непрерывной связности сопряжен с качественными изменениями в характере молекулярной подвижности и распределении свободного объема в полимерах, который обеспечивает соответствующие структурно-динамические преобразования (рис.11). Параметры ЯМР полиуретанового эластомера в области развитого сегментального движения (перегиб функции  $T_1(t^\circ)$ , рост отношения  $T_{1\text{мин}}/T_2$ , неэкспоненциальный характер СПН и формирование плато функции  $T_2(t^\circ)$ ) и стеклования (появление промежуточного плато функции  $H_2^2(t^\circ)$ ) свидетельствуют о резком возрастании роли малых частот и изменении характера молекулярного движения и упаковки цепей полиуретана в области характерных структурно-динамических переходов. Это можно объяснить существованием некоторой третьей («промежуточной» или объединяющей) структурно-динамической единицы, кроме относительно жестких узлов и гибких междоузлий (заштрихованные области на рис.11). Наблюдаемый при  $\alpha = 1$  ( $\gamma = 0$ ) «предельный переход» структурно-динамической природы равносителен возрастанию эффективной массы релаксирующих частиц (то есть их динамической связности или корреляции) по мере нарастания топологической связности, что также подтверждается известной антигабитной зависимостью значений  $T_g(t^\circ)$  в области высокотемпературных плато от плотности молекулярных сеток эластомеров.

В то же время рост сегментальной подвижности с увеличением температуры и/или связности ММА приводит к необходимости компенсации возрастающих напряжений в узлах или путём структурно-топологических преобразований вплоть до разрыва цепей, например, на границе гибкого и жесткого блоков (см. НМО, КРС), или посредством инициирования новой моды молекулярного движения. При определенной гибкости макромолекул и наличии достаточного свободного объема реализуются оба варианта перераспределения энергии в полимерной системе. В результате в области температур и/или топологии ММА, обеспечивающих развитое

движение междоузлий, возникают низкочастотные моды движения фрагментов полимерной сетки, масштаб которых в эластомерах намного превосходит межузловые расстояния. Таким образом, качественно показано, что особенности молекулярного движения сшитого полимера закладываются на стадии разветвления, но приобретают специфический (упорядоченный или коррелированный) характер после формирования замкнутой структуры молекулярной сетки.

*Следовательно, связь разветвления с сеткообразованием, в особенности при формировании полимерной сетки из олигомера, не только топологическая, но и структурно-динамическая. Это означает, что по мере нарастания связности макромолекул при соответствующих температурах формируются молекулярные структуры, наиболее устойчивые в условиях развитого движения междоузлий.*

## **8. ЯМР - контроль процессов структурообразования**

В промышленности каучука и резины существует потребность в развитии методов экспресс-анализа структуры каучуков, а также контроля кинетики и продуктов их вулканизации. *При соответствующем методическом обеспечении ЯМР является одним из методов, на базе которого может быть организован сквозной неразрушающий экспресс-контроль ключевых стадий получения каучуков и резина-технических изделий.* Широкому использованию метода ЯМР для анализа процессов получения и оценки качества или эксплуатационных характеристик полимерной продукции препятствуют ряд обстоятельств: относительно высокая стоимость аппаратуры ЯМР и отсутствие ее промышленного производства в России, недостаточная разработанность и стандартизация как методического обеспечения, так и необходимого приборного парка. Однако высокая информативность и экспрессивность метода позволяют надеяться на то, что использование ЯМР постепенно станет широко распространенным способом получения не только научных результатов, но и текущего анализа и экспресс-контроля промышленной полимерной продукции, вполне конкурентоспособным по отношению к действующим химическим и физико-химическим методам. К настоящему времени разработан набор методик, позволяющих анализировать строение как полисульфидных олигомеров, так и соответствующих вулканизатов. С их помощью возможна организация неразрушающего экспресс-контроля качества как исходных олигомеров и других компонентов полимерной композиции, так и герметиков на той же основе. Эти методики можно разбить на две группы в соответствии с исследуемым объектом и применяемым методом ЯМР: методики структурного анализа исходного олигомера (используется ЯМР-спектроскопия высокого разрешения в растворе); методики контроля процессов отверждения или строения соответствующих вулканизатов (на базе импульсной ЯМР-релаксометрии).

В частности методом ЯМР ВР в растворах можно оценивать состав серусодержащих сополимеров, анализировать содержание серы в ПСО, степень разветвленности олигомеров, и т.д. ЯМР-релаксометрия позволяет определять активность как вулканизирующих систем в целом, так и ее компонентов, количественно описывать кинетику структурирования олигомерных композиций и прогнозировать

отдельные физико-механические параметры соответствующих вулканизатов, а по конечным временам релаксации - оценивать характер распределения наполнителей в смесях олигомеров и полимеров и плотность молекулярных сеток структурированных образцов. *В совокупности разработанные методики или исследованные закономерности структурирования олигомерных композиций представляют собой законченный комплекс аналитических приемов, позволяющий контролировать процессы получения и прогнозировать отдельные характеристики готовой олигомерсодержащей продукции.* В работе детально рассмотрены соответствующие компоненты этого комплекса, *описание которого имеется в информации, предоставляемой Татарстанским ЦНТИ, а также в приложении к диссертации.* **Использование этих методик** в ходе разработки новых композиций или экспресс-контроля стандартной продукции **уже принесло экономический эффект свыше 1 млн. рублей (в ценах 1991 г.)**

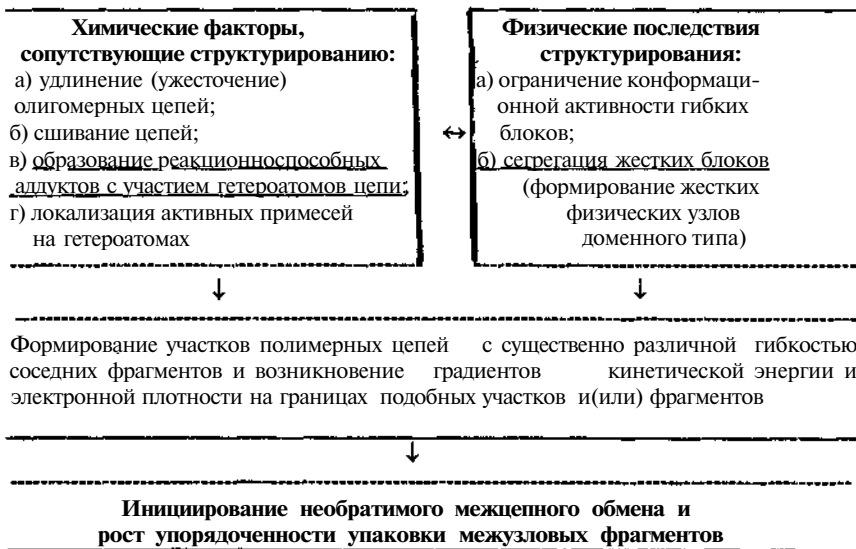
---

*При этом не существует принципиальных ограничений на разработку аналогичных методик анализа и контроля производства любых (по крайней мере резиновых) полимерных изделий.*

## **9. Особенности процессов структурирования гетероцепных (блок)(со)полимеров**

Основное содержание структурообразования в олигомерной композиции составляет переход макромолекулярного ансамбля из олигомерного состояния в полимерное. Он сопровождается ростом межмолекулярных взаимодействий и поэтому аналогичен переходу макромолекул из раствора в блочное состояние, а также уменьшению температуры или изменению агрегатного состояния системы. При этом резко возрастает значение возникающих по ходу процесса или ранее незначительных конформационных и энергетических факторов, например, химических и физических проявлений «эффекта цепи» (смена механизма гибкости отдельных участков или цепей в целом, интенсивности и направления переходов типа «клубок-глобула», изменение вклада побочных реакций, в частности, циклизации, и т.п.). Одновременно *значительно усиливается влияние и конкуренция сложных физико-химических (донорно-акцепторных или хемосорбционных и т.п.) взаимодействий, что в совокупности отражается на механизмах (или) маршрутах реализации процессов и химической, и физической природы.* Поэтому решающей предпосылкой проявления исследованных в работе закономерностей является возрастание межмолекулярных взаимодействий и структурно-динамической неоднородности макромолекулярного ансамбля по мере структурирования олигомерных композиций. Это приводит к изменению интенсивности и (или) характера молекулярных движений и маршрутов перераспределения кинетической энергии и энтропии вдоль и поперек полимерных цепей, что особенно существенно для области химически индуцированного золь-гель перехода. В частности, создаются предпосылки для изменения механизмов и сдвига равновесия у межцепных процессов при одновременном изменении способов упаковки межузловых цепей, что в совокупности проявляется в виде несоблюдения

статистических закономерностей при формировании топологии сетчатых структур. Иными словами, речь идет о возможности сочетания и(или) максимально полной реализации всех потенциально возможных, но нередко конкурирующих, химических и физических взаимодействий в структурирующей системе, причем в сеткообразующих композициях последствия этой конкуренции наглядно отражаются на геометрии макромолекулярного ансамбля и проявляются в форме тех или иных особенностей его топологического и(или) фрактального строения. В этом нет ничего неожиданного, поскольку *перераспределение молекулярных связей различной природы по ходу процесса - одна из основных особенностей структурообразования, в особенности на стадии структурирования*. Ужесточение (блок)сополимерных цепей по ходу структурирования олигомерных композиций способствует расщеплению ослабленных гетеросвязей, в особенности расположенных на границах гибких и жестких блоков. Как показано выше, оно обусловлено рядом химических и физических факторов, возникающих по мере структурирования в вязкой гетерогенной среде. Их совокупное действие и приводит к частичному разрыву полимерных цепей и формированию более плотной упаковки как гибких блоков, так и полимера в целом по мере увеличения его связности:



Таким образом, *процессы структурирования в гетероцепной полимерной среде имеют как минимум две особенности: происходит преобразование механизмов и сдвиг равновесия у сопутствующих структурированию межцепных процессов, при этом фазовая упаковка макромолекулярного ансамбля сопровождается его упорядочением.*

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что строение цепей полиуретанаакрилатов, получаемых в присутствии  $\epsilon$ -капролактама, зависит от концентрации линейного полиуретана и определяется относительным вкладом (со)полимерных фрагментов, образующихся в результате реакций (со)полимеризации акриловой кислоты в комплексно-связанном состоянии, деструкции полиуретана и синтеза олигокапроамида.
2. Разработана схема окисления олиготиолов диоксидами металлов, согласно которой вулканизация ПСО рассматривается как процесс формирования и постадийного распада аддуктов ионно-радикальной природы, конечным результатом которого является образование моно- и дисульфидных связей. Процесс вулканизации тиолполиэфиров диоксидами металлов отличается от такового для композиций с ПСО не только минимальным участием дисульфидных фрагментов, но и вкладом гидроксильных групп в стадии формирования и распада аддукта, образуемого меркапто-группами олиготиола и атомами кислорода диоксида марганца.
3. Показано, что на заключительных стадиях процессов отверждения олигоэпоксидов аминогруппы (высоко)молекулярных аддуктов способны взаимодействовать с эфирными атомами кислорода олигомерной молекулы. При структурировании тиепоксидных смесей сохраняются особенности процесса, характерные для отверждения олигоэпоксидов аминами, а ПСО выступает в качестве протонодонора и компонента гибкоцепных фрагментов образующегося (со)полимера.
4. Установлено, что процесс структурирования тиеуретановых композиций не ограничивается реакциями разветвления и сшивания по образующимся или исходно присутствующим (тие)уретановым группам, а приводит к накоплению более устойчивых амидных и сульфидных фрагментов в результате необратимого распада тиеуретановых аддуктов, формирующихся на полиуретановой цепи после смешения олигомеров.
5. Показано, что межцепные реакции, протекающие на глубоких стадиях процессов структурирования олигомеров, сопровождаются распадом части цепных гетеросвязей с возможным участием образовавшихся фрагментов как в дальнейших процессах деструкции, так и структурирования ММА. Вероятность разрыва цепи определяется относительной гибкостью фрагментов, разделенных гетероатомом, концентрацией ионных примесей и активностью гетероатомного протоносодержащего аддукта. Поэтому для достижения максимальной стабильности физико-механических характеристик полимеров, получаемых на основе смесевых композиций, рекомендуется проводить их отверждение предельно избирательно, сочетая активацию олигомеров по концевым функциональным группам с последующим подавлением реакционной способности подвижных атомов водорода.
6. Установлено, что одним из следствий неравновесности условий структурирования является изменение механизмов и сдвиг равновесия у реакций межцепного обмена. На этой основе разработана схема необратимого

межцепного обмена (НМО). Для НМО характерен механизм формирования и распада переходного комплекса, аналогичный процессам передачи цепи с разрывом, но одновременно способствующий выделению низкомолекулярных соединений, сдвигу равновесия и затуханию межцепных процессов в высоковязкой полимерной среде.

7. Показано, что связь разветвления с сеткообразованием не только топологическая, но и структурно-динамическая. В ходе структурирования происходит перераспределение свободного объема между малоподвижными (включая центры разветвления) и подвижными блоками в пользу последних, а также усиление неоднородности в распределении времен корреляции (кинетической энергии) по макромолекулярному ансамблю. Это способствует реализации ранее маловероятных конфигурационных или конформационных переходов. Поэтому процессы формирования молекулярной и топологической структуры сетчатых полимеров гетероцепной (блок)сополимерной природы не всегда подчиняются нормальным статистическим закономерностям, а в ходе золь-гель перехода в первую очередь закрепляются динамически устойчивые изменения в конфигурационной или конформационной структуре олигомерных цепей.
8. Установлено, что для процессов структурирования гетероцепного макромолекулярного ансамбля характерны две закономерности: изменение механизмов и сдвиг равновесия у сопутствующих структурированию межцепных реакций (особенность химической компоненты единого процесса структурирования); упаковка формирующегося макромолекулярного ансамбля сопровождается его структурно-динамическим упорядочением (специфика физической компоненты процесса структурирования). Необходимый результат достигается, в том числе, вследствие сочетания химических и физических механизмов активации цепных гетеросвязей и молекулярной подвижности в области золь-гель-перехода.
9. Предложена методика, позволяющая по значению единственного параметра оценивать степень дискретности полимерных цепей и проводить экспресс-анализ строения макромолекулярных ансамблей во всём диапазоне изменения их молекулярной структуры и топологии. Данная методика особенно удобна в тех случаях, когда для решения поставленных задач можно ограничиться упрощенной структурно-геометрической характеристикой макромолекулярной системы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ:

### I Обзорные статьи, авторские свидетельства и груды международных конференций:

1. Суханов П.П., Минкин В.С. О механизме вулканизации полисульфидных олигомеров диоксидами металлов // Каучук и резина: Обзорная информация. -1991.- №9. С. 31-35.



2. Минкин В.С., Аверко-Антонович Л.А., Кирпичников П.А., Суханов П.П. Модификация герметиков на основе полисульфидных олигомеров. // Высокомолек. соед.: Обзорная информация.-1989.- Т. 31А.- №2.- С. 238-251.
3. А.с. 1695669 СССР от 01.08.91г. Герметизирующая композиция. / Елчуева А.Д., Аверко-Антонович Л.А., Лиакумович А.Г., Верижников Л.В., Суханов П.П., Лаврова В.А. 4. А.с. 1178197 СССР от 8.05.85г. Способ определения времени завершения вулканизации. / Минкин В.С., Нефедьев Е.С., Аверко-Антонович Л.А., Кирпичников П.А., Суханов П.П., Сафина Н.П., Карп Г.А., Прокопьев В.П.
5. Суханов П.П., Кимельблат В.И., Косточко А.В. ЯМР-анализ процессов структурирования в низкомолекулярных каучуках. // Труды междунар. конфер. по каучуку и резине IRC'94. - М.- 1994.-Т. 3- С. 131-138.
6. Суханов П.П., Косточко А.В., Кирпичников П.А. Механизмы структурирования гетероцепных каучуков в присутствии аминов. // Труды междунар. конфер. по каучуку и резине IRC94 - М.- 1994.- Т. 3 - С. 139-144.
7. Минкин В.С., Суханов П.П., Кирпичников П.А., Лиакумович А.Г. Строение и вулканизация полисульфидных олигомеров. // Труды междунар. конфер. по каучуку и резине IRC94 - М.- 1994.- Т. 3 - С. 98-105.
8. Суханов П.П., Косточко А.В., Кирпичников П.А. Особенности процессов структурирования в гетероцепных каучуках. // Труды междунар. конфер. по каучуку и резине IRC94 - М. -1994.- Т. 3 - С.145-151.
9. Суханов П.П., Хакимуллин Ю.Н. О промышленном способе получения низкомолекулярных полисульфидных каучуков. // Труды междунар. конфер. по каучуку и резине IRC94 - М. -1994.- Т. 3 - С. 152-158.

#### П. Статьи:

10. Суханов П.П., Минкин В.С., Кимельблат В.И. Исследование разветвлённых олигомеров и сшитого полиуретанового эластомера методом ЯМР// Высокомолек. соед.- 1983.- Т. 25А.-№2.- С. 233-241.
11. Суханов П.П., Минкин В.С., Кимельблат В.И., Зыкова В.В., Дорожкин В.П. Исследование структуры разветвлённых олигоэфиров методом ЯМР - спектроскопии. // Высокомолек. соед. -1983.- Т. 25А.- №7. -С. 1370-1376.
12. Поликарпов А.П., Аверко-Антонович Л.А., Минкин В.С., Суханов П.П. О влиянии этаноламинов на процесс отверждения тиокольно-эпоксидных композиций. // Изв.ВУЗов. Сер. химия и хим. технол.- 1982.- Т.25.- №11.- С. 1388-1390.
13. Минкин В.С., Аверко-Антонович Л.А., Зыкова В.В., Суханов П.П., Нефедьев Е.С., Шляхтер Р.А. Исследование строения разветвлённых полисульфидных олигомеров методами ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ -спектроскопии. // Высокомолек. соед. - 1982.- Т. 24Б.- №9.- С. 712-716.
14. Минкин В.С., Аверко-Антонович Л.А., Суханов П.П., Сафина Н.П. Изучение кинетики вулканизации промышленных полисульфидных олигомеров.//Каучук и резина.-1984.- №3.-С.16-19.
15. Минкин В.С., Аверко-Антонович Л.А., Суханов П.П., Сафина Н.П. Исследование кинетики вулканизации жидких тиоколов методом ядерного магнитного резонанса. // Каучук и резина.-1984.- №11. - С. 9-11.

16. Минкин В.С., Зыкова В.В., Аверко-Антонович Л.А., Кирпичников П.А., Суханов П.П. О строении разветвлённых полисульфидных олигомеров.// Высокомолек. соед.-1984.- Т. 26Б.- №3.- С. 217-220.
17. Минкин В.С., Суханов П.П., Аверко-Антонович Л.А., Сафина Н.П. Влияние ионов Fe(II) в составе  $MnO_2$  на кинетику вулканизации жидких тиоколов.// Каучук и резина.-1985.-№8.-С. 46-47.
18. Суханов П.П., Минкин В.С., Глухов В.П., Садова А.Н. Строение полимерных комплексов акриловых кислот и 8-капролактама.// Высокомолек. соед.- 1987.- Т. 29А.-№11.-С. 2321-2326.
19. Суханов П.П., Минкин В.С., Шагвалеев Ф.Ш. Изучение процесса отверждения олигоэпоксида моноэтаноламином. // Изв. ВУЗов. Сер. химия и хим. технол. -1988.- Т. 31.-Вып3.-С. 99-102.
20. Суханов П.П., Минкин В.С., Кимельблат В.И. Анализ разветвлённости олигоэфиров методом ПМР-спектроскопии.// Каучук и резина. - 1989 - №5. - С.45-46.
21. Суханов П.П., Заикин А.Е., Минкин В.С. Оценка импульсным методом ЯМР характера распределения технического углерода в комбинациях эластомеров.// Каучук и резина.- 1989.- №6.- С. 43-44.
22. Суханов П.П., Минкин В.С., Шагвалеев Ф.Ш. Изучение механизма изомеризации 2,4-толуилендиизоцианата методом ЯМР. // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технол. 1989.-Т.32.-№11.-С.110-113.
23. Минкин В.С., Суханов П.П. О старении вулканизирующих систем на основе диоксидов металлов. // Каучук и резина.-1991.- №2.- С. 35-36.
24. Суханов П.П., Минкин В.С. Анализ герметизирующих композиций методами радиоспектроскопии. // Журн. прикл. спектроскопии. -1990.- Т. 53.-№6.-С.1014-1017.
25. Минкин В.С., Суханов П.П., Аверко-Антонович Л.А., Кирпичников П.А. Влияние серы на структуру и технологические свойства промышленных полисульфидных олигомеров. // Журн. прикл. химии. -1992.- Т.65.- Вып.1.- С.189-194.
26. Минкин В.С., Суханов П.П., Аверко-Антонович Л.А., Джанбекова Л.Р. Связь структуры диоксидов марганца с их активностью в реакциях окисления полисульфидных олигомеров.// Каучук и резина. - 1994. - №1. - С.3-5.
27. Елчуева А.Д., Суханов П.П., Аверко-Антонович Л.А. Производные оснований Манниха - катализаторы отверждения. // Каучук и резина. - 1992,- №6.-С.18-20.
28. Минкин В.С., Аверко-Антонович Л.А., Суханов П.П. Строение и вулканизация полисульфидных олигомеров. // Каучук и резина.- 1994.- №2.- С.2-5.
29. Суханов П.П., Аверко-Антонович Л.А., Минкин В.С., Косточко А.В. О стабильности состава и функциональности полисульфидных олигомеров. //Журн. прикл. химии.- 1996.- Т. 69.- Вып.1.- С. 124-126.
30. Суханов П.П., Хакимуллин Ю.Н., Косточко А.В., Джанбекова Л.Р. О составе и строении тиоэпоксидных сополимеров. // Журн. прикл. химии. - 1996.- Т. 69.- Вып. 2.- С. 339-340.
31. Суханов П.П., Аверко-Антонович Л.А., Елчуева А.Д., Джанбекова Л.Р. Эволюция азот-и(или) серосодержащих групп в олигомерных композициях в присутствии амина фенолов.// Каучук и резина.- 1996. - №3 - С. 28-32.
32. Суханов П.П., Аверко-Антонович Л.А., Хакимуллин Ю.Н., Джанбекова Л.Р.

Структурирование олигоиоуретановых смесей в присутствии аминфенолов //Каучук и резина.- 1996,- №4.- С. 17-20.

33. Джанбекова Л.Р., Суханов П.П., Минкин В.С., Аверко-Антонович Л.А. Кинетика структурирования герметизирующих композиций на основе полисульфидного и эпоксидного олигомеров. // Каучук и резина.- 1997.- №5. -С.40-43.

34. Суханов П.П., Джанбекова Л.Р., Гулевич Э.Р. Особенности эволюции смесей гетероцепных реакционноспособных олигомеров в присутствии протонодоноров. // Каучук и резина.-1997.- №4.- С. 15-19.

35. Суханов П.П., Садова А.Н., Архиреев В.П., Абзальдинов Х.С., Пичугин О.Е. Исследование методом ЯМР полиуретанакирилатов, полученных в присутствии  $\epsilon$ -капролактама. // Высокомолек. соед. - 2001. - Т. 43.- № 8. - С. 1387 -1392.

36. Суханов П.П., Косточко А.В., Кимельблат В.И., Суханов А.П. О влиянии топологии макромолекулярного ансамбля на характер молекулярной подвижности // Сб. ст. Всерос. конф. «Структура и динамика молек. систем» (Яльчик - 2001).- Йошкар-Ола.- 2001.- Ч. 2.- С.268-272.

37. Суханов П.П., Косточко А.В. Структурирование гетероцепных олигомеров // Сб.: Матер, докл. Всерос. научно-техн. Конф. «Современные проблемы технической химии». - Казань - 2002 - 4.2 - С. 174-191.

III. Тезисы докладов: всего 38 наименований.

Соискатель



П.П. Суханов

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АДК - адипиновая кислота

АК - акриловая кислота

ДТА - дифференциально-термический анализ

ДЭГ - диэтиленгликоль

КПЗ - комплекс с переносом заряда

КРС - колебательный режим структурирования

$K_1$  - константа скорости процесса I порядка, полученная из функции  $T_2(t)$

( $\epsilon$ )-КЛ -  $\epsilon$ -капролактамы

ММА - макромолекулярный ансамбль

$M^{(n)}$  - атомы или ионы металлов переменной валентности

$MO_2$  - диоксид металла переменной валентности

МПС - многокомпонентная полимерная система

МЭА - моноэтаноламин

НМО - необратимый межцепной обмен

НВБ-2 - марка ПСО

ПМР - протонный магнитный резонанс

ПАК - полиакриловая кислота  
 ПК - полимерный комплекс  
 ПКА - поликапроамид  
 ПСО - полисульфидный олигомер  
 ПУ - полиуретан  
 ПУА - полиуретанакрилат  
 ПЦР - передача цепи с разрывом  
 ПЭ - полиэфир  
 РСО - реакционноспособный олигомер  
 (Ф)ОМ - (фенольное) основание Манниха  
 СКУ-ПФЛ - марка ФП  
 СПИ - спад поперечной намагниченности  
 ТДИ - 2,4-толуилنديизоцианат  
 ТМП- 1,1,1-триметилолпропан  
 ТХП - 1,2,3-трихлорпропан  
 ФП -(уретановый) олигомер (форполимер)  
 ЭГ - этиленгликоль  
 ЭПР - электронный парамагнитный резонанс  
 Э-40 - марка олигоэпоксида  
 ЯМР ШЛ- ядерный магнитный резонанс широких линий  
 ЯМР ВР - ЯМР высокого разрешения  
 $\delta H$  - ширина линии поглощения ЯМР или ЭПР  
 $\Delta H_2^2$  - второй момент линии поглощения ЯМР  
 $R_a, R_b$  - доля соответственно длинной (a) и короткой (b) компоненты релаксационной функции ЯМР в экспоненциальном приближении  
 R-H - соединение с активным атомом водорода  
 ТПМ - 2 - марка тиолполиэфира  
 $T_1$  - время продольной ядерной магнитной релаксации  
 $T_2$  - время поперечной ядерной магнитной релаксации  
 $b_i$  - узел разветвления, имеющий i свободных концов  
 f - функциональность олигомеров  
 $\alpha$  - плотность разветвления (молярная доля разветвленных звеньев)  
 $\beta$  - средняя длина свободной (концевой) цепи (число повторяющихся звеньев между центром разветвления и свободным концом)  
 $\gamma$  - дискрет-фактор (среднее число свободных концов цепи, приходящихся на каждый узел разветвления)  
 $\gamma'$  - связность полимерной сетки ( $\gamma' = 1 - \gamma$ )  
 $\tau_c$  - время корреляции молекулярного движения  
 $V_f$  - свободный объем

Заказ № 57

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г.Казань, ул. К.Маркса, 68.